

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-256973

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 2 1 C 3/62

識別記号

G D T C 7156-2G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平4-55722

(22)出願日

平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000165697

原子燃料工業株式会社

東京都港区西新橋3丁目23番5号

(72)発明者 高野 文夫

茨城県那珂郡東海村大字白方1404-1

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

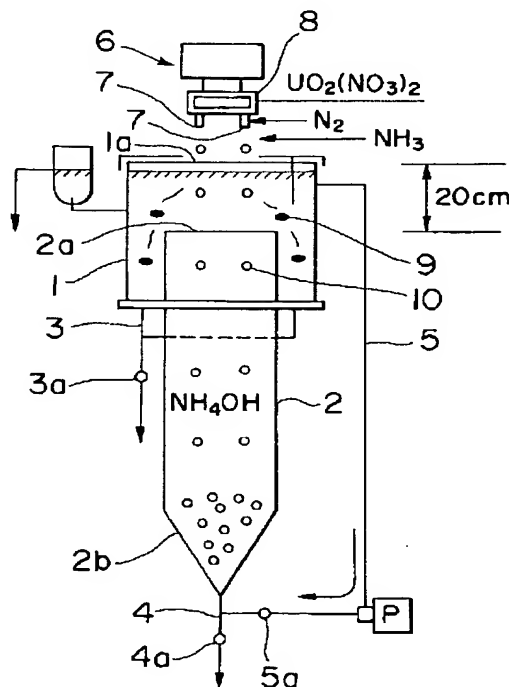
(54)【発明の名称】 凝固液滴の選別方法及び凝固液滴選別装置

(57)【要約】

【目的】 この発明の目的は、硝酸ウラニル溶液をアンモニウム水溶液中に滴下して凝固液滴を得、この凝固液滴から燃料核を製造する際に、真球の凝固液滴を効果的に選別する方法及び装置を提供することにある。

【構成】 この発明の凝固液滴選別方法は、硝酸ウラニル溶液をアンモニウム水溶液中に滴下し、アンモニア水溶液中を落下する液滴の内斜めに落下する液滴を排除し、垂直に下降する液滴を捕集することを特徴とし、凝固液滴選別装置は垂直に下降する液滴を捕集するガイドを設けたことを特徴とする。

【効果】 従来の凝固液滴の製造法においては、真球の凝固液滴を得る際の歩留が95%であったところ、この発明によるとその歩留が平均98%以上にすることができた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸ウラニル溶液の液滴を滴下ノズルからアンモニア水溶液に滴下することにより、アンモニア水溶液中で、硝酸ウラニルの凝固液滴を形成するに当たり、アンモニア水溶液中に配置された受器で、アンモニア水溶液中を直進下降する凝固液滴を受けることを特徴とする凝固液滴の選別方法。

【請求項2】 アンモニア水溶液を貯留する凝固槽と、この凝固槽の上部開口部に臨んで配置されると共に、前記アンモニア水溶液中に硝酸ウラニル溶液の液滴を滴下する滴下ノズルと、前記凝固槽中に配置されると共に、滴下ノズルからアンモニア水溶液に滴下することによりアンモニア水溶液中で形成され、アンモニア水溶液中で直進下降する硝酸ウラニルの凝固液滴を捕集する捕集手段とを備えてなることを特徴とする凝固液滴選別装置。

【請求項3】 前記捕集手段が、前記滴下ノズルから落下する液滴がアンモニア水溶液中で直進下降して行く平面領域とほぼ同じ面積の開口部を有するガイドである前記請求項2に記載の凝固液滴選別装置。

【請求項4】 前記ガイドが筒状部材である前記請求項3に記載の凝固液滴選別装置。

【請求項5】 前記ガイドが仕切り板状部材である前記請求項3に記載の凝固液滴選別装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は凝固液滴の選別方法及び凝固液滴選別装置に関し、更に詳しくは、硝酸ウラニル溶液の液滴を滴下ノズルからアンモニア水溶液に滴下することにより、アンモニア水溶液中で形成される真球の凝固液滴を捕集し、真球でない凝固液滴を排除することのできる凝固液滴の選別方法及びその方法を実施するのに好適な凝固液滴選別装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】高温ガス炉の原子燃料である直径約0.6mmの燃料核は、ゲル硬化法で製造されている。従来、この方法においては、細管である滴下ノズルから硝酸ウラニル溶液を滴下することにより、その硝酸ウラニル溶液の組成や粘度等に応じて形成される球形あるいは楕円体等の液滴をアンモニア水溶液中に落下させる。落下する液滴はアンモニア水溶液の液面に衝突することにより変形作用を受け、ある液滴は更に変形して扁平な形状となつて、また、ある液滴は球形のままアンモニア水溶液中を下降して行く。アンモニア水溶液中でこの液滴は凝固液滴となる。この凝固液滴を更に熟成し、乾燥し、焙焼し、焼成することにより燃料核を得ている。この燃料核は、燃料の性能上から真球であることが要求される。

【0003】そこで、ゾルー硬化法による従来の核燃料の製造方法においては、滴下ノズルから真球に近い液滴が落下するように滴下ノズルに微妙な振動を与える等の

工夫をしたりするのであるが、それでも最終的に得られる真球の燃料核の歩留は95%程度である。

【0004】滴下ノズルに工夫をこらすことにより真球の液滴の得られる割合は通常約99%であるのにもかかわらず、最終的な真球の燃料核の生産歩留が95%であることの原因について、この発明者が鋭意研究を行ったところ、従来の製造方法においては、アンモニア水溶液中で形成された凝固液滴に関し真球になっている凝固液滴、及び非真球である凝固液滴を共に捕集し、熟成し、乾燥してから、非真球の粒子を篩いで除去している工程において、前述した熟成工程に問題のあることをつきとめた。

【0005】すなわち、熟成工程においては、真球の凝固液滴も非真球の凝固液滴も共に熟成されているのであるが、非真球の凝固液滴のあるものは、その形状を保持することができずに微細に破碎してしまい、破碎した微細粉が真球の凝固液滴に付着する等して、それまで真球であった凝固液滴が非真球になってしまうことが、判明した。

【0006】非真球の凝固液滴の存在は、上述した問題点のみならず、他の問題点を引き起こす。つまり、微細化した凝固液滴は、アンモニア水溶液に溶解しあるいは分散し、これによってアンモニア水溶液の透明度が著しく低下する。透明度の低下したアンモニア水溶液は、滴下ノズルから液滴の滴下、及びアンモニア水溶液中を下降する凝固液滴の落下を正確に監視するのを、困難にする。又、非真球の凝固液滴が破碎して溶解したアンモニア水溶液は、放射能濃度が高くなるので、排液処理にも支障を来す。

【0007】この発明は前記事情に基づいてなされたものである。すなわち、この発明の目的は、硝酸ウラニル溶液をアンモニア水溶液に滴下して凝固液滴を形成する際に、非真球の凝固液滴を取り除き、非真球の凝固液滴と真球の凝固液滴とを分離してから、真球の凝固液滴だけを熟成することできるようにして、真球の燃料核を高い歩留で生産することのできる凝固液滴の選別方法を提供することを目的とし、また、その方法を実施するのに好都合な凝固液滴の選別装置を提供することを目的にする。

## 【0008】

【前記課題を解決するための手段】前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、硝酸ウラニル溶液の液滴を滴下ノズルからアンモニア水溶液に滴下することにより、アンモニア水溶液中で、硝酸ウラニルの凝固液滴を形成するに当たり、アンモニア水溶液中に配置された受器で、アンモニア水溶液中を直進下降する凝固液滴を受けることを特徴とする凝固液滴の選別方法であり、請求項2に記載の発明は、アンモニア水溶液を貯留する凝固槽と、この凝固槽の上部開口部に臨んで配置されると共に、前記アンモニア水溶液中に硝酸ウラニル溶液の液

滴を滴下する滴下ノズルと、前記凝固槽中に配置されると共に、滴下ノズルからアンモニア水溶液に滴下することによりアンモニア水溶液中で形成され、アンモニア水溶液中で直進下降する硝酸ウラニルの凝固液滴を捕集する捕集手段とを備えてなることを特徴とする凝固液滴選別装置であり、請求項 3 に記載の発明は、前記捕集手段が、前記滴下ノズルから落下する液滴がアンモニア水溶液中で直進下降して行く平面領域とほぼ同じ面積の開口部を有するガイドである前記請求項 2 に記載の凝固液滴選別装置であり、請求項 4 に記載の発明は、前記ガイドが筒状部材である前記請求項 3 に記載の凝固液滴選別装置であり、請求項 5 に記載の発明は、前記ガイドが仕切り板状部材である前記請求項 3 に記載の凝固液滴選別装置である。

【0009】以下、この発明について詳細に説明する。燃料核の製造は、以下の工程を経て行われる。

【0010】(1) 硝酸ウラニル原液の調製工程  
硝酸ウラニル原液は、U、O、粉末を硝酸に溶解することにより得ることができる。硝酸ウラニル原液中のウラン濃度は、通常 460～470 g U / リットルである。

【0011】(2) 硝酸ウラニル溶液の調製工程  
硝酸ウラニル溶液は、硝酸ウラニル原液と、純水と、増粘剤等とから調製される。増粘剤は、後述するアンモニア水溶液中を硝酸ウラニル溶液の液滴が下降する際にその液滴が球形状を保持しやすいようにするために添加される。増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂あるいはアルカリ条件下で凝固する性質を有する樹脂、ポリエチレングリコール、メトロース（水溶性セルロースエーテル、信越化学工業（株）製、No. 90SH-4000）等を挙げることができる。アルカリ条件下で凝固する性質を有する樹脂としては、樹脂単独でもアルカリ雰囲気中で凝固性能を有するもの、例えばポリビニルアセタール / N ; N-ジメチルアミノアセテート酸中和物（商品名 AEA、三共製）等を挙げることができる。増粘剤は、ものによりその一種を単独で使用されることもできるし、またその二種以上を併用することもできる。

【0012】硝酸ウラニル溶液におけるウラン濃度は、通常 100 g U / リットル～300 g U / リットル、好ましくは 150～250 g U / リットルである。増粘剤の一般的な含有量としては 2 g / リットル～50 g / リットルであるが、増粘剤としてポリエチレングリコールを使用する場合その濃度は、通常 150～300 g / リットル、好ましくは 200～250 g / リットルであり、この場合は増粘剤としてメトロースを併用しており、その濃度は、通常 2～6 g / リットルである。このような濃度範囲で各成分を含有する硝酸ウラニル溶液を使用すると、後述する滴下ノズルから実質的に真球の液滴を滴下することができる。なお、この硝酸ウラニル溶液には、光分解停止剤や、原液の表面張力を調整する為

の界面活性剤等の添加剤を適宜に含有していても良い。光分解停止剤としては、バインダー樹脂の光分解（ウランが触媒となる）を防止する効果のある物質、例えばテトラヒドロフルフリルアルコール（4HF）等を挙げることができる。

【0013】硝酸ウラニル溶液は、硝酸ウラニル原液と純水と必要に応じて配合される増粘剤とをどのような順序で混合しても良いのであるが、通常の場合には、増粘剤と純水とを混合して増粘剤水溶液をあらかじめ調製し、この増粘剤水溶液と硝酸ウラニル原液とを混合し、次いで、濃度あるいは粘度の調製として純水を添加することにより調製される。

【0014】(3) 凝固液滴の形成工程

上記のようにして調製された硝酸ウラニル溶液は、所定の温度に冷却することによりその粘度が調製され、滴下ノズルから、アンモニア水溶液に滴下される。

【0015】このとき、滴下ノズルから滴下する硝酸ウラニル溶液の冷却温度は、その粘度をどのように調製するかにより決定される。例えば硝酸ウラニル溶液の粘度を 90～110 c p（センチポイズ）に保持させようとするのであれば、冷却温度を 18～22℃にするのが良い。

【0016】硝酸ウラニル溶液の液滴化方法は、特に制限がないのであるが、たとえば、細径の滴下ノズルを適宜の手段で振動させることにより実現することができる。滴下ノズルを振動させる際、滴下ノズルに対してその軸方向に振動させても、又、滴下ノズルの直径方向に振動させても良い。滴下ノズルは、その開口部を下方に向けると共に後述するアンモニア水溶液に臨むように配置される。

【0017】滴下ノズルを振動させる等の手段を用いて、滴下ノズルから落下させることにより硝酸ウラニル溶液の液滴を形成させるが、液滴が着水するまでの空間において、液滴の表面が硬化を開始するようにするのが、着水時の変形を防止するために望ましい。よって、この空間がアンモニアガスにより充たされていることが望ましい。アンモニアガスは凝固槽から発生するアンモニアガスでもよいが、原液の組成によっては、液滴が着水するまでの空間に強制的にアンモニアガスを放出し、その空間内のアンモニア濃度を調整することが望ましい。

【0018】もっとも、滴下ノズルに液滴が懸垂しているときに、その液滴がアンモニアガスにより凝固を開始すると、異形の液滴が形成されることが往々にしてあるので、滴下ノズルから下方に向けての一定の空間には、空気あるいは窒素などの不活性ガスの雰囲気にしておくのが望ましい。

【0019】このように、滴下ノズルからアンモニア水溶液の液面までの空間に、凝固を開始しないように、空気または不活性ガスの雰囲気を設け、更に凝固を開始す

るように、アンモニアガス雰囲気を設けることによって、滴下ノズルから落下する硝酸ウラニル溶液の液滴の径を有効に制御することができる。

【0020】滴下ノズルの径としては、通常、0.25～0.35mmを挙げることができる。滴下ノズルから送出する硝酸ウラニル溶液の送出量は、通常15～25cc/分である。このような硝酸ウラニル溶液の滴下条件にて、約2～2.1mmの径を有する硝酸ウラニル溶液の液滴が滴下ノズルにより形成され、落下する。

【0021】凝固液であるアンモニア水溶液は、通常、20重量%～飽和濃度の濃度を有する。濃厚なアンモニウム水溶液を採用すると、その液面上はアンモニア蒸気の雰囲気となっているから、濃厚なアンモニウム水溶液に落下する前記硝酸ウラニル溶液の液滴が前記アンモニア蒸気雰囲気中を通過する間に、凝固を開始して、液滴の表面に凝固皮膜が形成される。そしてその凝固皮膜の形成によって、液滴がアンモニア水溶液の液面に衝突する際の粒子形状の変形が防止される。この凝固皮膜は、アンモニアとの反応により金属塩、例えば硝酸ウラニルが重ウラン酸アンモン(ADU)の様なアンモニウム化合物に転化することにより、形成される。

【0022】アンモニア水溶液を貯留する凝固槽は、底部が漏斗状に形成された全体として筒状体であるのが好ましい。このような形状をした凝固槽では、凝固槽の上部から取り込んだアンモニア水溶液を底部の中心から噴出するように、アンモニア水溶液を循環させると、底部に溜る凝固液滴が常時に底部で乱舞状態になるので、凝固液滴同士の固着を有効に防止することができる。

【0023】前述のようにして形成された凝固被膜を有する液滴がアンモニア水溶液中を下降して行くのであるが、この発明の方法においては、直進下降する液滴を捕集する。これによって、真球の凝固液滴を捕集することができ、非真球の凝固液滴は、真球の凝固液滴との捕集物から排除される。直進下降する液滴を捕集するのは、真球の液滴ないし凝固液滴はアンモニア水溶液中を真っ直ぐに下降して行くが、非真球、例えば扁平な形状あるいは楕円体状等異形の液滴あるいは凝固液滴は、アンモニア水溶液中を真っ直ぐに下降せず、斜めに下降したり、ジグザグに下降したりする現象を基礎にする。つまり、直進せずに下降するのは非真球の液滴ないし凝固液滴であるから、直進下降する液滴ないし凝固液滴を選択的に捕集すると、真球の液滴あるいは凝固液滴を捕集することができる。

【0024】さらに、前述したように漏斗状の底部を有する凝固槽の上部からアンモニア水溶液を抜き出し、底部の中心からアンモニア水溶液を噴出するように、アンモニア水溶液を循環させるときには、この凝固槽内では、アンモニア水溶液が、底部の中心から立ち上がり、凝固槽の中心部を上昇し、液面近くで凝固槽の中心から周面へと拡散する液流が存在することになるので、滴下

ノズルから滴下された液滴の内、非真球の液滴は、アンモニア水溶液の液面近くでは、常に、凝固槽の内壁面に向かうように斜めに下降し、真球の液滴はアンモニア水溶液の緩やかな上昇液流に抗して、直進下降する。したがって、直進下降する液滴ないし凝固液滴を選択的に捕集すると、真球の液滴あるいは凝固液滴を捕集することができる。

【0025】アンモニア水溶液中を直進落下する硝酸ウラニル溶液の液滴ないし凝固液滴を捕集するには、滴下ノズルから落下する液滴がアンモニア水溶液中で直進下降して行く平面領域とほぼ同じ面積の開口部を有するガイドを設けるのが良い。ガイドの開口部の形状は、複数の滴下ノズルがどのように配列されているかにより、決定することができる。

【0026】例えば、複数の滴下ノズルが円状に配列しているのであれば、図1に示すように、複数の滴下ノズルの位置を、アンモニア水溶液中に配置されたガイドの開口平面に投影したときに、その投影位置21が形成する円よりも大きな円の開口部を有するように、ガイドの開口部22を円形にしても良い。図1に示すガイドは筒状体を呈する。

【0027】又、図2に示すように、複数の滴下ノズルの投影位置21が形成する円よりも大きな円の外壁22aと投影位置21が形成する円よりも小さな円の内壁22bとを有する環状にガイドの開口部22を形成しても良い。このガイドは環状筒体を呈している。図2に示す環状の開口部を有するガイドにおいては、図2における円の中心方向に斜めに落下する非真球の液滴ないし凝固液滴を排除して、真球の液滴ないし凝固液滴を捕集することができる。

【0028】例えば、複数の滴下ノズルが行列状に配列されているときには、行列状のその滴下ノズルをアンモニア水溶液中に投影した行列状の投影位置よりもわずかに大きな方形ないし長方形の開口部を有するように、ガイドの開口部形状を決定するのが良い。これらのガイドは、方形あるいは長方形の筒状を呈する。

【0029】又、ガイドの形状は上述したような筒状体であるに限らず、例えば仕切り板であっても良い。

【0030】ガイドの開口部上端のアンモニア水溶液の液面からの深さは、非真球の液滴ないし凝固液滴がどのように斜めに下降するかを実験により十分に検討することで、適宜に決定することができる。

【0031】ガイドによって選別された硝酸ウラニル溶液の真球の液滴はアンモニア水溶液中を下降するにしたがってゲル化し、凝固液滴となって凝固槽の底にたまる。ガイドによって選別された硝酸ウラニル溶液の非真球の液滴は、回収して再利用に供される。

【0032】(4) 熟成工程

凝固液滴は熟成される。熟成は、凝固液滴を形成するアンモニア凝固液の装填された凝固槽にて、一定量の凝固

液滴が得られてから行ない、その際、凝固槽内を加圧することにより、あるいは非加圧により行うこともできるし、また凝固槽で得られた凝固液滴を集めて別の加圧可能な熟成槽に移動し、その熟成槽中で行っても良い。熟成槽中で熟成する場合、凝固液滴と共にアンモニア凝固液が熟成槽中に同伴されても良い。

【0033】また、加圧の際の雰囲気は、凝固液滴に対して不活性な気体であれば特に制限がないのであるが、凝固を更に促進するためにアンモニアガスとするのが好ましい。また、凝固中の粒子の過度の乾燥を防止するために、アンモニアガス中で行なう場合であっても、湿った雰囲気で行なうことが必要である。

【0034】加圧圧力は大きいほど望ましい。圧力が大きいほど反応が速くなる。しかし、加圧槽の耐圧への要求性能を考慮すると10kg/cm<sup>2</sup>位までで十分である。加圧時間は原液組成により変るが、一般的には10時間位までで十分である。また加圧時に加熱してもよい。加熱する温度は使用する樹脂の特性によるが、たとえばポリビニルアルコールの場合90℃までである。

【0035】凝固液滴を熟成する際、粒子の積み重なり状態による凝固液滴の破損が懸念される場合には、加圧している容器を揺動あるいは回転させることにより、凝固液滴を流動状態に置くことも好ましい。

【0036】この発明においては、このように凝固液滴を加圧状態の下に熟成すると、凝固が促進される。何故に凝固が促進されるのかの理論的な説明は未だなされてはいないが、例えば、ポリビニルアルコール樹脂を含有するウラン原液では、硝酸ウラニルがアンモニアとの接触により重ウラン酸アンモンになると共に多量のウラン金属塩の存在によりポリビニルアルコール樹脂が凝固して、凝固液滴が形成される。この凝固液滴を加圧状態の下に熟成すると、凝固したポリビニルアルコール樹脂および重ウラン酸アンモン中でのアンモニア分子の拡散が速められることから、凝固が促進されると推定される。

【0037】(5) 乾燥、焙焼、焼結工程  
上述した製造方法により得られた凝固粒子は、内部に水分を含有しているので、更に純水等で洗浄した後、乾燥し、焙焼、焼結を行ない球状核燃料粒子にする。乾燥条件、焙焼条件及び焼結条件等については、従来から公知の条件をそのまま適用することができる。

【0038】得られた球状核燃料粒子の表面には、熱分解炭素及び炭化硅素等のセラミックスを蒸着被覆し、核分裂で生じる生成物を閉じ込める特性を付与して高温ガス炉用被覆核燃料粒子にすることができる。この被覆燃料粒子は、黒鉛マトリックスに埋め込まれ、円筒状若しくは球状の黒鉛コンポジット成型体に成型されて高温ガス型原子炉用燃料として使用される。

【0039】

【実施例】

(実施例) 図3に示す装置を使用して真球の燃料核を製

造した。図3に示す装置は、内径20cmの円形有底筒状体である外側凝固槽1と、その外側凝固槽1の底部分に挿通して設けられた内側凝固槽2とを有する。外側凝固槽1の底部には、非真球の凝固液滴を抜き出す第1パイプ3が結合されている。又、内側凝固槽2の中心線と外側凝固槽1の中心線とが共通するように、又、内側凝固槽2の上方開口端2aが外側凝固槽1の上方開口部1aの端縁から20cm下方に位置するように、内側凝固槽2が外側凝固槽1に取りつけられている。内側凝固槽2は、その下部が漏斗状になっており、漏斗状底部2bにおける最底部には、凝固液滴を抜き取る第2パイプ4が接続されている。外側凝固槽1の周側面における上部には、外側凝固槽1内のアンモニア水溶液を抜き取り内側凝固槽2の最底部に戻すための、第3パイプ5の一端が接続され、第3パイプ5の他端は前記第2パイプ4に接続されている。なお、前記第1パイプ3には第1バルブ3aが介装され、第2パイプ4には第2バルブ4aが介装され、第3パイプ5には第3バルブ5aが介装されている。Pで示されるのはポンプを表す。

【0040】外側凝固槽1の上方開口部1aから更に上方には、滴下装置6が配置されている。この滴下装置6は、直径が5cmの小円周上及び直径が8cmの大円周上にそれぞれ等間隔に配置された内径0.3mmの滴下ノズル7が各円周につき8本づつ設けている。この滴下ノズル7それぞれからは、硝酸ウラニル溶液供給部8から供給される硝酸ウラニル溶液が滴下される。又、この滴下ノズル7の周辺には、窒素ガスを流通させるようになっている。各滴下ノズル7は、その滴下口と外側凝固槽1におけるアンモニア水溶液の液面から25cmの高さになるように設定されている。そして、滴下ノズル7とアンモニア水溶液との間において、滴下される硝酸ウラニル溶液の液滴にアンモニアガスを吹きつける噴出ノズル(図示せず。)が設けられている。

【0041】この実施例においては、まず以下のようにして硝酸ウラニル原液を調製した。すなわち、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>粉末(U換算出10Kg)を硝酸に溶解して、ウラン濃度が470gU/リットルである硝酸ウラニル原液を調製した。この硝酸ウラニル原液の量は、5パッチ分である。

【0042】次いで、純水1リットルにポリエチレングリコール1,840gを60℃に加温しながら混合することによりポリエチレングリコール水溶液を調製し、又別に、純水1リットルにメトローズ32gを90℃に加温しながら混合することによりメトローズ水溶液を調製した。前記硝酸ウラニル原液2.56リットルに前記ポリエチレングリコール水溶液と前記メトローズ水溶液とを混合し、得られた混合物にさらに純水を添加して全体を8リットルにして硝酸ウラニル溶液を調製した。この硝酸ウラニル溶液のウラン濃度は、250gU/リットルであった。この硝酸ウラニル溶液を20℃に冷却する

ことにより、その粘度を100cpにした。

【0043】図3に示す内側凝固槽2及び外側凝固槽1内に28重量%のアンモニア水溶液を満し、アンモニア水溶液を30℃に保持した。又、このアンモニア水溶液は、第3パイプ5を介して外側凝固槽1から内側凝固槽2の底部へと、20リットル/分の割合で循環させた。

【0044】硝酸ウラニル溶液供給部8では、硝酸ウラニル溶液を30℃に保温し、各滴下ノズル7から、送液量20cc/分の割合で硝酸ウラニル溶液を滴下した。滴下ノズル7の先端からは、径が2.0~2.1mmである液滴が落下した。このとき滴下ノズル7への窒素ガスの吹き付け量を0.4リットル/分にし、アンモニアガスの流通量を10リットル/分にした。滴下ノズル7からの液滴の滴下状態を、7時間に渡り監視した。

【0045】アンモニア水溶液に落下した硝酸ウラニル溶液の液滴の内、異形の液滴9は、図3に略示したように、外側凝固槽1と内側凝固槽2との間へと斜めに落下し、外側凝固槽1の底部に溜った。又、ほぼ垂直に落下した液滴10は、そのまま内側凝固槽2の底部に溜った。内側凝固槽2の底部からは第3パイプ5によって循環するアンモニア水溶液が噴出しているので、凝固液滴は、底部で固着することがなかった。

【0046】滴下開始後7時間が経過してから、滴下を停止し、内側凝固槽2中に凝固液滴をそのまま保持した。ただし、内側凝固槽2の底部からはアンモニア水溶液を噴出させたままにしておいた。その状態のまま10時間凝固液滴を内側凝固槽2内に放置することにより熟成を完了し、凝固粒子を得た。

【0047】内側凝固槽2の底部から第2パイプ4を介してこの凝固粒子を抜き取った。得られた凝固粒子を、

pH10に調製された純水にて、洗浄してから、更にエチルアルコールで洗浄し、凝固粒子の表面に付着する水分を取り除いた。

【0048】その後、凝固粒子を四塩化炭素に浸し、共沸蒸留乾燥を10間かけて行った。凝固粒子を取り出し、20℃で乾燥を開始し、徐々に乾燥温度を上昇させて、乾燥終了時における温度が76℃になるまで乾燥を継続した。

【0049】1,130~1,300 $\mu$ mの篩にて凝固粒子を選別した。得られた凝固粒子を任意に取り出し、以下の方法にて真球度を測定下。すなわち、採取した凝固粒子を投影器に映し出し、映し出された凝固粒子の像につき、正八角形の頂点から中心に向かう直径を4点測定した。1個の凝固粒子につき、その最大直径 $d_{max}$ と最小直径 $d_{min}$ との比( $d_{max}/d_{min}$ )を真球度とした。一回の凝固液滴の製造につき100個の凝固粒子をサンプルとした。

【0050】以上の操作を1バッチとして、同じ操作を残り4回繰り返した。各バッチ毎の結果を表1に示した。

【0051】(比較例)図3において、外側凝固槽がなく、内側凝固槽の上端開口部が滴下ノズルの下端から図3における外側凝固槽の上端開口部にまで延在し、内側凝固槽中のアンモニア水溶液を第3パイプで内側凝固槽の底部から噴出するようにアンモニア水溶液を循環可能にした外は、図3に示す装置と同様の装置を使用し、前記実施例と同様の条件にて凝固粒子を製造した。これを従来法として、結果を表1及び表2に示した。

【0052】

【表1】

	11				12	
	バッチ	使用後のアモニア水溶液中の放射性物質濃度(Bq/cm <sup>3</sup> )*1	非真球凝固液滴の捕集量(gU)	篩別除去量(gU)	良品量(gU)	歩留 良品量(gU) /2,000gU
比較例	*2	2.0 [9gU]	—	91	平均1900	平均95
実施例	1	0.4 [2gU]	22	15	平均1961	平均98
	2	0.4 [2gU]	28	29	平均1941	平均97
	3	0.4 [2gU]	12	8	平均1978	平均99
	4	0.4 [2gU]	19	20	平均1959	平均98
	5	0.4 [2gU]	21	17	平均1960	平均98
	平均	0.4 [2gU]	20	18	平均1960	平均98

\*1) 放射正物質濃度からgUへの換算法

$^{238}\text{U} \cdots 1 \mu\text{Ci} = 3 \text{ gU}$ 、 $1 \mu\text{Ci} = 3.7 \times 10^4 \text{ Bq}$  (ベクレル)

\*2) 比較例においては、

$2.0 (\text{Bq}/\text{cm}^3) \cdot 6 \times 10^4 \text{ cm}^3 / 3.7 \times 10^4 \text{ Bq} \doteq 3 \mu\text{Ci}$   
 故に  $3 \mu\text{Ci} \times 3 = 9 \text{ gU}$  である。

評価項目	比較例	実施例
非真球の捕集	—	非真球を捕集し、分離することができた。
良品の歩留	95%	98% (3%の向上)
滴下時の監視性	アンモニア水溶液が使用後に黄変していた。	使用後においてもアンモニア水溶液は透明であり、監視が容易であった。
廃液処理性	濃度 $2.0 \text{ Bq/cm}^3$	濃度 $0.4 \text{ Bq/cm}^3$ (比較例に比べて $1/5$ に低減)

## 【0054】

【発明の効果】この発明によると、真球の凝固液滴と非真球の液滴とを簡単な装置により選別することができ、真球の燃料核を製造する際の歩留の向上を図ることができ、アンモニア水溶液中に溶解する硝酸ウラニルの量も減少するので、使用後のアンモニア水溶液の廃液処理も容易になる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1はこの発明の凝固液滴選別方法に使用されるこの発明の凝固液滴選別装置におけるガイドの一例を示す平面図である。

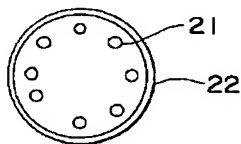
【図2】図2はこの発明の凝固液滴選別方法に使用されるこの発明の凝固液滴選別装置におけるガイドの他の例を示す平面図である。

20\* 【図3】図3はこの発明の凝固液滴選別方法を実施する装置を示す説明図である。

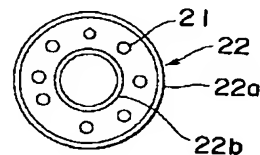
## 【符号の説明】

- 1 外側凝固槽
- 2 内側凝固槽
- 2 a 上方開口端
- 2 b 漏斗状底部
- 3 第1パイプ
- 3 a 第1バルブ
- 4 第2パイプ
- 4 a 第2バルブ
- 5 第3パイプ
- 5 a 第3バルブ
- P ポンプ

【図1】



【図2】





[illegible]

**-PARTIAL TRANSLATION-**

Unexamined Patent Application Publication No. H5-256973(1993)

Publication Date: October 8, 1993

Application No. H4-55722

Application Date: March 13, 1992

Inventor: Fumio Takano

Applicant: NUCLEAR FUEL INDUSTRIES, LTD.

Title of the Invention: Method for Selecting Solidified Drops and Apparatus therefor

[CLAIMS]

1. A method for selecting solidified drops in a process of allowing a uranyl nitrate solution to fall in drops from a dripping nozzle to an aqueous ammonia solution, and forming solidified drops of uranyl nitrate in the aqueous ammonia solution, comprising receiving the solidified drops descending straight in the aqueous ammonia solution by a collecting vessel placed in the aqueous ammonia solution.
2. An apparatus for selecting solidified drops comprising: a solidifying tank in which an aqueous ammonia solution is stored; a dripping nozzle, disposed so as to face an upper opening of the solidifying tank, for allowing a uranyl nitrate solution to fall in drops to the aqueous ammonia solution; and a collector disposed in the solidifying tank for collecting solidified drops of uranyl nitrate formed from the drops in the aqueous ammonia solution and descending straight in the aqueous ammonia solution.
3. The apparatus according to claim 2, wherein the collector comprises a guide having an opening with an area essentially the same as an area of a section of a zone through which the drops having fallen from the dripping nozzle descend straight in the aqueous ammonia solution.
4. The apparatus according to claim 3, wherein the guide is a cylindrical member.

5. The apparatus according to claim 3, wherein the guide is a dividing plate.

[0014]

(3) Step of Forming Solidified Drops

The viscosity of a uranyl nitrate solution prepared by the method explained above is adjusted to a suitable one when the solution is cooled to a predetermined temperature. Then, the solution is dripped from a dripping nozzle to an aqueous ammonia solution.

[0015]

The temperature to which the uranyl nitrate solution to be dripped is cooled is decided depending on the viscosity that the solution will have. For example, if the operator would like to keep the viscosity of the solution at 90 to 110 cp, s/he should cool the solution to 18 to 22°C.

[0016]

There is no special limitation on the method of forming the uranyl nitrate solution into drops. One example of the method is to vibrate a dripping nozzle with a small diameter by suitable means. The dripping nozzle may vibrate along its axis or along its diameter. The dripping nozzle is placed so that the opening thereof is directed downward and faces an aqueous ammonia solution, which will be explained hereinafter.

[0017]

The uranyl nitrate solution is allowed to fall from the dripping nozzle in drops by such a method as vibrating the nozzle. The solidification of the surface of each drop should begin in the space between the opening of the nozzle and the surface of the aqueous ammonia solution to prevent the drop from deformation caused by the impact that occurs when the drops fall to and hit the surface of the aqueous ammonia solution. Therefore the space should preferably be filled with ammonia gas. The ammonia gas may be an ammonia gas generated in the solidifying tank. However, with some feedstock liquid having a certain composition, ammonia gas should be forcefully sprayed to the space between the nozzle and the surface of the aqueous ammonia solution to modify the concentration of the ammonia gas in the space.

[0018]

When a drop begins solidifying while it is hanging from the nozzle, the formation of a deformed drop is often observed. Therefore a zone ranging from the nozzle down to a predetermined level should be in

an inert atmosphere, such as in an atmosphere of nitrogen gas or air.  
[0019]

Thus, the space between the dripping nozzle and the surface of the aqueous ammonia solution has a first zone in an atmosphere of air or an inert gas where drops falling from the nozzle is prohibited from solidifying, and a second zone in an atmosphere of ammonia gas where the drops begin solidifying. This arrangement of the two zones can effectively control the diameter of each drop of the uranyl nitrate solution falling from the dripping nozzle.

[0020]

The inner diameter of the dripping nozzle is normally from 0.25 to 0.35 mm. The flow rate of the uranyl nitrate solution discharged from the dripping nozzle is typically from 15 to 25 cc/min. Under these conditions, drops each with a diameter of about 2 to 2.1 mm are formed with the dripping nozzle and fall.

[0021]

The aqueous ammonia solution, which is a solidifying liquid, typically has a concentration of 20% by weight to the saturation level. When a concentrated aqueous ammonia solution is employed, the space over the surface of the aqueous ammonia solution is in an atmosphere of ammonia gas. Drops of the uranyl nitrate that will fall in the concentrated aqueous ammonia solution begin solidifying while they are passing through the atmosphere of ammonia gas, and a solidified film is formed on the surface of each drop. The film prevents the drops from being deformed by the impact given to them when they collide with the surface of the aqueous ammonia solution. The film is made of an ammonium compound such as ammonium diuranate (ADU) produced by the conversion of a metal salt such as uranyl nitrate by the reaction thereof with ammonia.

[0022]

The solidifying tank in which the aqueous ammonia solution is stored is preferably in the shape of a cylinder with a funnel at its bottom. When an aqueous ammonia solution introduced into the solidifying tank in this shape from an upper part of the tank is gushed out from a center of the bottom, this circulation of the solution drives solidified drops settling on the bottom of the tank into a state of 'lively dancing', which effectively prevents the solidified drops from adhering to each other.

[0023]

Drops with the solidified film formed in the way explained above descend in the aqueous ammonia solution. According to the method of the present invention, solidified drops that descend straight are collected. This method makes it possible to collect only solidified drops with good sphericity, and drops inferior in the sphericity are not collected. Collecting only solidified drops descending straight is based on the fact that drops or solidified drops with good sphericity descend straight in the aqueous ammonia solution, while drops or solidified drops in the shape of a non-sphere, such as a flattened sphere or an ellipsoid, do not descend straight in the aqueous ammonia solution but descend aslant or in a zigzag manner. In other words, since those that do not descend straight are considered to be drops or solidified drops with incomplete sphericity, a selective collection of drops or solidified drops descending straight will lead to the collection of drops or solidified drops in the shape of a true sphere.

[0024]

Furthermore, when the aqueous ammonia solution is circulated through a solidifying tank with a funnel-shaped bottom in such a way that the aqueous ammonia solution is drawn out of the tank from an upper part thereof and spurted into the tank from the center of the funnel, the solution has a current of the aqueous ammonia solution rising from the center of the bottom of the tank, ascending near the central axis of the tank, and spreading in all directions near the surface of the solution. In the solution with this current, drops with incomplete sphericity among the drops falling from the dripping nozzle always descend aslant toward the inner wall of the tank when they are near the surface of the solution, while drops with good sphericity descend straight against the mild rising current of the aqueous ammonia solution. Therefore, a selective collection of only the drops or solidified drops descending straight will provide the collection of drops or solidified drops in the shape of a true sphere or with good sphericity.

[0025]

A guide having an opening with an area essentially the same as the area of the section of the cylindrical zone of the solution in which drops falling from the dripping nozzle descend straight should be provided to collect the drops of uranyl nitrate or solidified drops descending straight. The arrangement of a plurality of dripping nozzles decides the shape of the opening of the guide.

[0026]

For example, when the dripping nozzles are disposed so as to form a circle, the guide may have an opening 22 whose horizontal section is in the shape of a circle that is larger than the circle which is formed by the shadows 21 of the nozzles made by projecting the nozzles onto the plane of the guide that will have the opening. The guide shown in Figure 1 is in the shape of a hollow cylinder.

[0027]

Alternatively, the guide may have an opening 22 whose horizontal section is in the shape of a ring, as shown in Figure 2. The outer circle that forms the radially outer wall 22a of the ring is larger in diameter than the circle which is formed by the shadows 21 of the nozzles made by projecting the nozzles onto the plane of the guide. The inner circle that forms the radially inner wall 22b of the ring is smaller in diameter than the circle which is formed by the shadows 21 of the nozzles made by projecting the nozzles onto the plane of the guide. The guide of this example is in the shape of a cylinder with a doughnut-shaped opening. The guide shown in Figure 2 is capable of excluding drops or solidified drops with incomplete sphericity descending aslant toward the center of the tank, or the center of the circles in Figure 2, and collecting drops or solidified drops in the shape of a true sphere or with good sphericity.

[0028]

Also, when a plurality of dripping nozzles are arranged so that they are placed on the intersections of a grid pattern, the guide may have an opening whose horizontal section is in the shape of a square or rectangle that is slightly larger than the grid pattern which is formed by the shadows of the nozzles made by projecting the nozzles onto the plane of the guide that will have the opening. The guide of this example is in the shape of a cylinder with an opening in the shape of a cube or a rectangular parallelepiped.

[0029]

The guide is not limited to such cylinders as those explained above. It may also be a dividing plate.

[0030]

The depth at which the upper end of the guide is situated in the aqueous ammonia solution may suitably be decided by means of sufficient studies through experiments on how drops or solidified drops with incomplete sphericity descend aslant.

[0031]

Drops of the uranyl nitrate solution in the shape of a true sphere or with good sphericity, which have been selected by the guide, become gelled as they descend in the aqueous ammonia solution, and settle on the bottom of the solidifying tank. The drops of the uranyl nitrate solution with incomplete sphericity removed by the guide are collected and subjected to reuse.

[0039]

[EXAMPLES]

[Working Example]

Fuel kernels in the shape of a true sphere or with good sphericity were produced with the apparatus shown in Figure 3. The apparatus of Figure 3 had an outer solidifying tank 1 in the shape of a hollow cylinder with an inner diameter of 20 cm and with a bottom, and an inner solidifying tank 2 inserted through the bottom of the outer solidifying tank 1. To the bottom of the outer solidifying tank 1 was connected first pipes 3 to draw out solidified drops with incomplete sphericity. The inner solidifying tank 2 is fixed to the outer solidifying tank 1 so that the central axis of the inner solidifying tank 2 is the same as that of the outer solidifying tank 1, and an upper opening end 2a of the inner solidifying tank 2 is located 20 cm below an upper opening end 1a of the outer solidifying tank 1. The lower part of the inner solidifying tank 2 is in the shape of a funnel, and the lowest end of the funnel-like bottom 2b is connected to a second pipe 4 for drawing out solidified drops. To an upper part of the lateral circumferential wall of the outer solidifying tank 1 is connected one end of a third pipe 5 to draw out the aqueous ammonia solution in the outer solidifying tank 1 and return it to the lowest end of the inner solidifying tank 2. The other end of the third pipe 5 is connected to the second pipe 4. A first valve 3a is disposed in the first pipe 3, a second valve 4a in the second pipe 4, and a third valve 5a in the third pipe 5. The reference "P" denotes a pump.

[0040]

A dripping device 6 is disposed above the upper opening 1a of the outer solidifying tank 1. The dripping device 6 has eight dripping nozzles 7 each with an inner diameter of 0.3 mm arranged on the circumference of a small circle with a diameter of 5 cm, and eight dripping nozzles 7 of the same inner diameter arranged on the

circumference of a large circle with a diameter of 8 cm. Each of the dripping nozzles 7 allowed a uranyl nitrate solution fed from a uranyl nitrate solution supplier 8 to fall in drops. Nitrogen gas flew around the dripping nozzles 7. The distance between the dripping end of each dripping nozzle 7 and the surface of the aqueous ammonia solution stored in the outer solidifying tank 1 was 25 cm. A spraying nozzle, not shown in the figure, was disposed between the dripping nozzles 7 and the aqueous ammonia solution to spray ammonia gas to the dripped drops of the uranyl nitrate solution.

[0041]

In this working example, a uranyl nitrate stock solution was first prepared in the following way.  $U_3O_8$  powder in an amount of 10 kg in terms of uranium was dissolved in nitric acid, so that a uranyl nitrate stock solution with the uranium content of 470 gU/liter was prepared. This amount of the stock solution is for five batches.

[0042]

Then, 1,840 g of polyethylene glycol was mixed with one liter of pure water at a raised temperature of 60°C, which produced an aqueous polyethylene glycol solution. Also, 32 g of Metolose was mixed with one liter of pure water at a temperature of 90°C, which resulted in an aqueous Metolose solution. 2.56 liters of the uranyl nitrate stock solution was mixed with the aqueous polyethylene glycol solution and the aqueous Metolose solution, and pure water was added to the resultant mixture so that the entire volume of the product was 8 liters. The uranyl nitrate solution, the uranium content of which was 250 gU/liter, was thus prepared. The obtained uranyl nitrate solution was cooled to 20°C, which made the viscosity of the solution 100 cp.

[0043]

The inner solidifying tank 2 and the outer solidifying tank 1 were filled with a 28-wt% aqueous ammonia solution, and the aqueous ammonia solution was kept at 30°C. The aqueous ammonia solution was circulated through the outer solidifying tank 1 and the inner solidifying tank 2, or sent via the third pipe 5 to the bottom of the tank 2, at a flow rate of 20 liters/minute.

[0044]

The uranyl nitrate solution was kept at 30°C in the uranyl nitrate solution supplier 8. The solution was dripped from each dripping nozzle 7 at a flow rate of 20 cc/minute. Drops with a diameter from 2.0 to 2.1 mm fell from the end of each dripping nozzle 7. Nitrogen gas was



sent to the dripping nozzles 7 at 0.4 liter/minute, and ammonia gas was sprayed at 10 liters/minute. The dripping of drops from the dripping nozzles 7 was monitored over seven hours.

[0045]

Of the uranyl nitrate solution drops falling into the aqueous ammonia solution, drops 9 with incomplete sphericity fell aslant between the outer solidifying tank 1 and the inner solidifying tank 2, as schematically shown in Figure 3, and settled on the bottom of the tank 1. On the other hand, drops 10 that descended almost vertically settled on the bottom of the tank 2. The aqueous ammonia solution circulated through the third pipe 5 was spurted from the bottom of the inner solidifying tank 2, which prevented the solidified drops from adhering to each other on the bottom.

[0046]

The dripping was stopped after seven hours from the beginning thereof. The solidified drops were kept in the inner solidifying tank 2 as they were, while the aqueous ammonia solution was being spurted from the bottom of the tank 2. The solidified drops were left in the solidifying tank 2 under the same conditions for ten hours, and aging was completed. Solidified particles were thus obtained.

[0047]

The solidified particles were drawn from the bottom of the inner solidifying tank 2 through the second pipe 4. The particles were washed with pure water, the pH value of which had been adjusted to 10, and thereafter with ethyl alcohol. Moisture that had been on the surfaces of the particles was thus removed.

[0048]

Then, the washed solidified particles were immersed in carbon tetrachloride, and an azeotropic distillation was carried out for ten hours so that ethyl alcohol was removed. The solidified particles were taken out, and dried at 20°C at first. Then, the drying temperature was raised gradually, and it was 76°C when the drying was terminated.

[0049]

The dried particles were sieved with a screen having a sieve opening from 1,130 to 1,300  $\mu\text{m}$ . Samples were randomly taken from the selected particles, and the sphericity was determined with them by the following method. Sampled particles were projected, and four diameters were measured with the shadow of each particle. The ratio of the maximum diameter  $d_{\text{max}}$  to the minimum diameter  $d_{\text{min}}$  was calculated

for each shadow, or each solidified particle, and this ratio was considered as an index of the sphericity. One hundred solidified particles were sampled for each production of solidified particles.  
[0050]

The steps explained above were regarded as a batch, and additional four batches were carried out. The results of each batch are shown in Table 1.

[0051]

(Comparative Example)

Solidified particles were produced under the same conditions as in the working example with the apparatus similar to that shown in Figure 3. The apparatus in this comparative example did not have the outer solidifying tank, and the upper end of the inner solidifying tank extended from the lower ends of the dripping nozzles to the location of the upper opening of the outer solidifying tank of Figure 3. The aqueous ammonia solution in the inner solidifying tank was drawn and sent through the third pipe to the bottom of the inner solidifying tank where the solution was spurted. This is considered as a conventional method and the results thereof are shown in Tables 1 and 2.

[0052]

[Table 1]

	Batch	Concentration of radioactive material in the used aqueous ammonia solution (Bq/cm <sup>3</sup> )*1	Amount of solidified drops with poor sphericity (gU)	Amount of the screened out (gU)	Amount of good product (gU)	Yield Amount of good product (gU) /2,000 gU
Comparative Example	*2	2.0 [9 gU]	--	91	Ave. 1900	Ave. 95
Working Examples	1	0.4 [2 gU]	22	15	Ave. 1961	Ave. 98
	2	0.4 [2 gU]	28	29	Ave. 1941	Ave. 97
	3	0.4 [2 gU]	12	8	Ave. 1978	Ave. 99
	4	0.4 [2 gU]	19	20	Ave. 1959	Ave. 98
	5	0.4 [2 gU]	21	17	Ave. 1960	Ave. 98
	Average	0.4 [2 gU]	20	18	Ave. 1960	Ave. 98

\*1) How to convert the concentration of radioactive material to the value in gU:

236U ... 1  $\mu$ ci = 3 gU, 1  $\mu$ ci =  $3.7 \times 10^4$  Bq (becquerel)

\*2) In the comparative example the value in gU was calculated in the

Partial Translation of JP H5('93)-256973 A  
For U.S. Patent Application S.N. 10/575,661

following way:

$$2.0 \text{ (Bq/cm}^3\text{)} \cdot 6 \times 10^4 \text{ cm}^3 / 3.7 \times 10^4 \text{ Bq} \doteq 3 \text{ } \mu\text{ci}$$

$$3 \text{ } \mu\text{ci} \times 3 = 9 \text{ gU}$$

[0053]

[Table 2]

Evaluated items	Comparative Example	Working Examples
Collection of drops with poor sphericity	--	Drops with poor sphericity were separated and collected
Yield of good product	95%	98% (improved by 3%)
Easiness of Monitoring during dripping	The aqueous ammonia solution turned yellow after the use.	The aqueous ammonia solution was transparent even after the use and monitoring was easy.
Easiness of treatment of waste liquid	Concentration: 2.0 Bq/cm <sup>3</sup>	Concentration: 0.4 Bq/cm <sup>3</sup> (reduced to 1/5 of the concentration in the comparative example.)